

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-243404

(P2000-243404A)

(43) 公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	P I	チーポイント(参考)
H 01 M 4/86		H 01 M 4/86	B 5 H 01 8
	4/88	4/88	H 5 H 02 6
	8/02	8/02	Z 5 H 02 7
	8/04	8/04	E
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-41184

(22) 出願日 平成11年2月19日(1999.2.19)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1008番地

(72) 発明者 安本 栄一

大阪府門真市大字門真1008番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1008番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100087445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

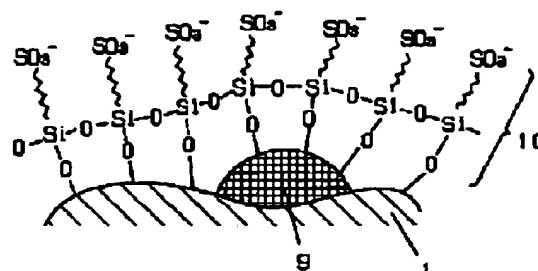
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 水素イオン伝導性固体高分子電解質膜を用いた燃料電池において、固体高分子電解質と触媒を十分にかつ均一に接触させることによって電極内部の反応面積を増大させ、より高い性能を発揮する固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 水素イオン伝導性固体高分子電解質膜と、前記水素イオン伝導性固体高分子電解質膜を挟んだ触媒反応層を有する一対の電極と、前記電極を挟んだ一対の拡散層とを積層した電極電解質接合体を具備した燃料電池において、前記電極は、親水性炭素材に触媒粒子を担持した触媒体と、水素イオン伝導性高分子電解質と、撥水性炭素材とを少なくとも有する構成にする。

9 白金粒子
10 単分子膜

Best Available Copy

(2)

特開2000-243404

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素イオン伝導性固体高分子電解質膜と、前記水素イオン伝導性固体高分子電解質膜を挟んだ一対の電極と、前記電極を挟んだ一対の拡散層とを積層した電極電解質接合体を具備した燃料電池において、前記電極は、親水性炭素材に触媒粒子を担持した触媒体と、水素イオン伝導性高分子電解質と、撥水性炭素材とを少なくとも有することを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項2】 触媒粒子表面の少なくとも一部に、親水性を有する層を化学的に接合したことを特徴とする請求項1記載の燃料電池用電極。

【請求項3】 親水性炭素材に触媒粒子を担持した触媒体を、水素イオン伝導性高分子電解質膜側に選択的に配置し、撥水性炭素材を拡散層側に選択的に配置したことを特徴とする請求項1または2記載の燃料電池用電極。

【請求項4】 撥水性炭素材は、炭素材表面の一部もしくは全面と、疎水部位を有するシランカップリング剤とを化学結合した、単分子層を有することを特徴とする請求項1、2または3記載の燃料電池用電極。

【請求項5】 親水性炭素材は、炭素材表面の一部もしくは全面と、親水部位を有するシランカップリング剤とを化学結合した層を有することを特徴とする請求項1、2、3または4記載の燃料電池用電極。

【請求項6】 フェノール性水酸基、カルボキシル基、ラクトン基、カルボニル基、キノン基または無水カルボン酸より選ばれる少なくとも1つの官能基を介して、炭素材とシランカップリング剤とを化学結合したことを特徴とする請求項4または5記載の燃料電池用電極。

【請求項7】 触媒粒子もしくは炭素材の少なくとも1種を、シランカップリング剤を含有した溶媒に浸漬することで、前記触媒粒子表面もしくは前記炭素材表面の少なくとも一部分にシランカップリング剤を化学吸着させた後、前記触媒粒子表面もしくは前記炭素材表面と、前記シランカップリング剤の分子中のシリコン原子との化学結合を行うことで、親水性もしくは撥水性を有する層を形成することを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6記載の燃料電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子電解質型燃料電池に関し、特にその構成要素である電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 高分子電解質型燃料電池は、近年、電気自動車用の電源や分散型電源として注目されている。現在、高分子電解質型燃料電池に用いられている高分子電解質は、十分に水で湿潤している状態の時に、必要とするイオン伝導度が保たれる。一方、電池としての電極反応は、触媒、高分子電解質、反応ガスの三相界面で生じる水の生成反応であり、供給するガス中の水蒸気や電極反応で生じる生成水が速やかに排出されず、電極や拡散

層内に滞留すると、ガス拡散が悪くなり電池特性は逆に低下してしまう。

【0003】 このような観点から、高分子電解質型燃料電池に用いる電極には、高分子電解質の保水と水の排出を促進するための対策がとれている。一般的な電極としては、触媒層となる貴金属を担持した炭素粉末を、ガス拡散層となる多孔質導電性電極基材上に形成したものをを用いる。多孔質導電性基材は、炭素繊維からなるカーボンペーパーやカーボンクロスなどが用いられる。これらの多孔質導電性基材は、予めポリテトラフルオロエチレン系材料の分散液などを用いて撥水处理を行い、電極反応で生じた生成水の排出が速やかに行われるようにし、また高分子電解質膜や電極中の高分子電解質が適度な湿潤状態になるようにするのが一般的である。また、これ以外の方法として、電極触媒層中に撥水处理を施した炭素粒子を混合して、電極触媒層中の余分な生成水を排出する対策もとられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 以上のように、従来の高分子電解質型燃料電池に用いる電極は、ガス拡散層となる多孔質導電性基材に撥水处理したものが用いられている。このため、ガス拡散層で水の排出性は向上するが、触媒層内での水の排出性や、触媒層へのガス拡散性が悪くなり、特に空気利用率が高い場合や大電流放電時に電池特性が低下するという課題があった。

【0005】 また、電極触媒層中にサブミクロンオーダーのポリテトラフルオロエチレン分散粒子を用いて撥水处理をしたカーボンを導入した場合には、触媒層中の高分子電解質が撥水处理された炭素粒子に多く吸着してしまい、高分子電解質と触媒微粒子との接触度合が不十分で不均一な状態となったり、触媒微粒子がPTFEで覆われたりして、十分な三相界面が確保できないという課題があった。さらに、触媒となる触媒微粒子を担持した炭素粒子が撥水性を示すものであれば、高分子電解質膜や電極触媒層中の高分子電解質の湿潤状態がより乾き方向にシフトして電池特性が低下してしまう課題があった。

【0006】 このように電極触媒中に水が滞留することなく、しかも高分子電解質が適度な湿潤状態に保たれるような設計を施した高性能な電極が求められている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 以上の課題を解決するため本発明の燃料電池用電極は、水素イオン伝導性固体高分子電解質膜と、前記水素イオン伝導性固体高分子電解質膜を挟んだ触媒反応層を有する一対の電極と、前記電極を挟んだ一対の拡散層とを積層した電極電解質接合体を具備した燃料電池において、前記電極は、親水性炭素材に触媒粒子を担持した触媒体と、水素イオン伝導性高分子電解質と、撥水性炭素材とを少なくとも有することを特徴とする。

Best Available Copy

(3)

特開2000-243404

3

【0008】このとき、触媒粒子表面の一部もしくは全面に、親水性を有する層を化学的に接合したことが有効である。

【0009】また、親水性炭素材に触媒粒子を担持した触媒体を水素イオン伝導性高分子電解質膜側に選択的に配置し、撥水性炭素材を拡散層側に選択的に配置したことが望ましい。

【0010】このとき、撥水性炭素材は、炭素材表面の一部もしくは全面と、疎水部位を有するシランカップリング剤とを化学結合した、単分子層を有することが有効である。

【0011】また、親水性炭素材は、炭素材表面の一部もしくは全面と、親水部位を有するシランカップリング剤とを化学結合した、単分子層を有することが有効である。

【0012】以上では、フェノール性水酸基、カルボキシ基、ラクトン基、カルボニル基、キノン基または無水カルボン酸より選ばれる少なくとも1つの官能基を介して、炭素材とシランカップリング剤とを化学結合したことが有効である。

【0013】また、その製造方法は、触媒粒子もしくは炭素材の少なくとも1種を、シランカップリング剤を含む溶媒に浸漬することで、前記触媒粒子表面もしくは前記炭素材表面の少なくとも一部分にシランカップリング剤を化学吸着させた後、前記触媒粒子表面もしくは前記炭素材表面と、前記シランカップリング剤の分子中のシリコン原子との化学結合を行うことで、親水性もしくは撥水性を有する層を形成することを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】以上のように、本発明による燃料電池用電極は、触媒層が、高分子電解質と、親水性炭素

4

シラノール基($\equiv \text{SiOH}$)に変化し、炭素表面の官能基と反応して強固な結合を形成する。これにより炭素粒子表面に数nm～数十nmの非常にミクロな単分子撥水層が形成される。この撥水性炭素粒子を用いれば、親水性触媒担持炭素粒子と混合して電極を構成しても、サブミクロンオーダーのPTFEディスパーション粒子を用いた場合のように、電極中の触媒粒子を被覆して反応ガスの供給を妨げることがない。

【0018】さらに、本発明の燃料電池は、触媒粒子表面あるいは触媒の担持されている炭素粒子の表面において、シランカップリング剤の加水分解性基が、先と同様に溶液中あるいは空気中の水分、炭素表面の吸着水分により加水分解されて、活性なシラノール基($\equiv \text{SiOH}$)に変化し、炭素表面の官能基と反応して強固な結合を形成する。このシランカップリング剤にスルホン基やカルボキシ基などの親水性基を持たせることにより触媒表面が親水性になり、三相界面付近の湿潤状態が保持される。

【0019】以上のことにより、本発明の電極を用いれば、電極反応が生じる三相界面近傍付近では、親水性触媒担持炭素粒子によって湿潤状態が適度に保持され、余分に生成した水は隣接する撥水カーボンによって速やかに排出されるので、従来よりも高性能な高分子電解質型燃料電池を構成できる。

【0020】以下、本発明の燃料電池について図面を参照して述べる。

【0021】

【実施例】(実施例1) まず、撥水性炭素材の作成方法について記載する。炭素粉末の表面に、窒素ガス雰囲気中で直接に化学吸着法により全面シランカップリング剤を吸着させて、シランカップリング剤トリメチルシラン

30